

## GPPS 기술현황과 발전방향

전 창 배 · 진 태 용 · 안 성 태

### 폴리스티렌의 개요

#### 폴리스티렌 수지의 역사

현재 널리 사용되고 있는 폴리스티렌(Polystyrene) 수지는 스티렌 단량체를 단일로 중합시키거나 합성고무와 그래프트 중합 혹은 다른 단량체와 공중합시킨 것이다.

폴리스티렌은 1839년 독일의 약사인 E. Simon에 의해 Storax를 증류해서 얻은 성분을 Styrol이라 명명하여 처음으로 제조되었으며, 1845년에 Blyth와 Hofmann은 스티렌 중합이 화학적 조성의 변화가 일어나지 않고 진행된다는 것을 알아냈으며, 그후에도 유도체의 합성에서 구조결정에의 연구와 단량체 합성법의 연구가 약 1세기에 걸쳐서 계속되어 많은 발전이 있었다.

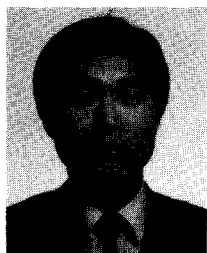
1911년 F. F. Mathew는 처음으로 폴리스티렌을

하나의 구조재료로 설명했으며, 1930년이 되어서야 폴리스티렌의 공업적인 제조에 요구되는 기본적인 기술들을 발전시켰다. 1925년 미국의 Naugatuck사에서 공업적인 생산을 시도했으나, 성공을 거두지 못하였다. 같은 시기에 Ostromislensky는 Rubber-Modified Polystyrene의 제조방법에 대한 특허를 발표하였으며, 독일의 I. G. Farbenindustrie사에서도 스티렌 중합에 관심을 갖고 연구에 착수하여 거의 상업화 단계까지 이르렀다.



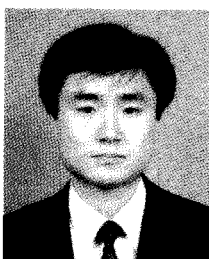
진 태 용

1988 부산대학교 고분자 공학과 졸업  
1989~ 동부화학(주) 기술연구소  
현재 재직



전 창 배

1983 인하대학교 고분자 공학과 졸업  
1986 인하대학교 대학원, 고분자공학과 졸업  
1986~ 한국화학연구소 근무  
1989  
1989~ 동부화학(주) 기술 연구소  
현재



안 성 태

1988 한양대학교 공업화학학과 졸업  
1990 한양대학원 공업화학학과 졸업  
1990~ 동부화학(주) 기술연구소  
현재 재직

### Current Techniques and Development Trends in General Purpose Polystyrene

동부화학(주) 기술연구소(Changbae Jeon, Taeyoung Jin, and Sungtae Ahn, Technical Research Center, Dongbu Chemical Co., Ltd., P. O. Box 12, #665 Bukokdong, Ulsan, Korea)

이 무렵 스티렌에 대한 중합 연구가 급진전되어 1930년에 미국의 Dow Chemical사에서 최초로 상업화하는데 성공하였으며, 같은 시기에 독일의 I. G. Farbenindustrile사도 상업화하는데 성공하여 이 두 회사가 폴리스티렌 수지의 효시이다.

폴리스티렌 수지의 급속한 발전은 세계 2차 대전의 발발로 Plastics의 사용량 증가와 함께 폴리스티렌 수지의 용도가 다양화되고 이에 따라서 새로운 물성향상을 위한 많은 연구가 계속되었다. 즉 고무를 보강한 내충격성 폴리스티렌이 연구되었으며, 그 결과 2차 대전후 폴리스티렌 수지의 용도 다양화가 이루어져 수요가 급증하기 시작하였다.

### 폴리스티렌의 특성

폴리스티렌은 열가소성 수지로 가볍고 무미, 무취, 무독성, 우수한 절연성을 지니고 있으며, 견고하다.

폴리스티렌은 크게 일반용(GPPS)과 내충격용(HIPS)으로 나뉘어지며, 특수 첨가제를 첨가한 난연성 폴리스티렌, 대전방지용 폴리스티렌 및 내후성

폴리스티렌 등이 있다.

폴리스티렌은 각종 착색제와 친화성이 우수하여 광범위하게 아름다운 착색이 가능하므로, 성형품의 상품가치를 높일 수 있다. 또한 Table 1에서 보는 바와 같이 성형품의 치수안전성이 좋고, 적정한 성형조건으로 가공된 것은 변형성도 극히 적다.

폴리스티렌의 제조과정에 여러가지의 첨가제가 반응상태와 공정조건에 따라 첨가되며 그 첨가제로는 가소제, 산화방지제, 이형제, 대전방지제 등이 사용된다.

### 일반용폴리스티렌(GPPS : General Purpose Polystyrene)

일반용 폴리스티렌은 PMMA(Polymethylmethacrylate) 다음으로 투명성이 좋다. GPPS의 물성 또한 평균분자량( $\bar{M}_w$ ), 분자량분포, 가소제의 종류 및 함량 등에 의해서 결정되어지며, 유동성지수(Melt Flow Index), Vicat 연화점, 굴곡탄성율 등의 수치에 영향을 미친다.

일반적으로 분자량이 증가하면 유동성지수(M.F.

Table 1. Shrinkage Values for Plastics Materials(Din 16901)

| Shrinkage value(%) | Thermoplastics                                                        |                                                                                                         | Thermosets                                                                                            |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                    | Partially crystalline                                                 | Amorphous                                                                                               |                                                                                                       |
| 0~1                | Glass fiber-PA*,<br>Glass fiber-POM*                                  | PS : SAN ; SB ; ABS ;<br>Rigid PVC ; PMMA ;<br>PPO modified, PC ;<br>PETP amorphous                     | Phenol formaldehyde and melamine formaldehyde types with inorganic fillers                            |
| 1~2                | PP+inorganic filler* ;<br>PA*, POM, < 150mm Long* ; PETP, crystalline | Cellulose acetate<br>Cellulose acetate butyrate<br>Cellulose acetate propionate<br>Cellulose propionate | Phenol formaldehyde and melamine formaldehyde types with organic fillers, unsaturated polyester types |
| 2~3                | PE*, POM > 150mm* ;<br>PP*, PE/PP                                     |                                                                                                         |                                                                                                       |
| 3~4                | Polybutene-1 molding compound                                         | Plasticized PVC with low Plasticizer content 1~3                                                        |                                                                                                       |

\* : Corresponding at wall thickness > 4mm the next-higher shrinkage value group

|                                    |                                       |                                   |
|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| PA : Polyamide                     | ABS : Acrylonitrile butadiene styrene | PETP : Polyethylene terephthalate |
| POM : Polyoxymethylene, polyacetal | PVC : Polyvinyl chloride              | PP : Polypropylene                |
| PS : Polystyrene                   | PMMA : Polymethyl methacrylate        | PE : Polyethylene                 |
| SAN : Styrene acrylonitrile        | PPO : Poly phenylene oxide            |                                   |
| SB : Styrene butadiene             | PC : Polycarbonate                    |                                   |

| 특 성      |                           | 특                        | 성    |
|----------|---------------------------|--------------------------|------|
| Cost가 낮음 | 강성, 내약품성, 내열성, 내한성 등이 우수함 |                          |      |
| 고무 성분 도입 | 내충격성PS (HIPS)             | ABS<br>AES<br>AAS<br>ACS | 내충격성 |
|          | 일반용PS (GPPS)              | SAN<br>MBS<br>SBS        | 투명성  |
|          |                           | 공중합체                     |      |

Fig. 1. Styrene계 수지의 위치.

I.)는 감소하게 되며 분자량의 분포가 넓으면 제품의 기계적 강도에 좋지 못하다.

투명도 및 잔류모노머의 함량은 GPPS에서 중요한 요소로서 제품 선택시 고려되어야 할 항목이다.

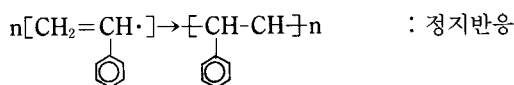
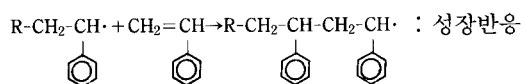
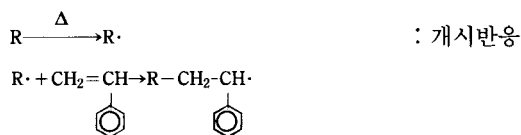
GPPS 수지는 Fig. 1과 같이 투명하고 아름다운 외관을 특징으로 하며 최근의 시장요구에 대응한 고분자량, 고강성제품들이 신기술에 의해 계속해서 개발되고 있다.

## 폴리스티렌의 반응메카니즘

폴리스티렌 수지는 스티렌 단량체를 중합하여 고분자화한 열가소성 수지로서 성형가공성이 용이하며 기계적, 전기적 특성이 우수하고 가격이 저렴하다는 특성이 있다. 스티렌 단량체가 중합반응을 하는 형태로 보면 Free Radical Polymerization, Ionic Polymerization 등이 있다.

이중 상업화된 열적 혹은 개시제에 의한 Free Radical Polymerization 주요반응 메카니즘은 아래와 같다.

이중합 반응은 발열반응인데 스티렌이 지닌 이중결합은 서로 중합함으로써 소실되어 점도가 증가하고 결국에는 무색투명의 고체수지가 된다.



폴리스티렌의 비중 그 자체는 극히 저분자량의 것을 제외하고 대략 일정한 값을 갖는다. 스티렌의 중합은 앞에서 살펴본 것과 같이 대개 비닐기를 지닌 단량체의 연쇄반응과 동일하게 진행된다.

개시반응은 반응이 서서히 개시되는 시기이며 유기과산화물과 같은 촉매 또는 열에 의하여 스티렌의 에틸렌결합이 Free Radical을 지닌 스티렌 분자로 된다.

성장반응은 이 활성화된 스티렌이 차례로 다른 스티렌 분자와 연쇄상으로 결합해서 성장한다.

중합시 성장반응 속도는 Free Radical과 스티렌 단량체의 농도에 비례한다. 즉 성장반응속도는 다음과 같이 표시된다.

$$R_p = k_p[kd/2(ktc + ktd)]^{1/2}[M]^{5/2}$$

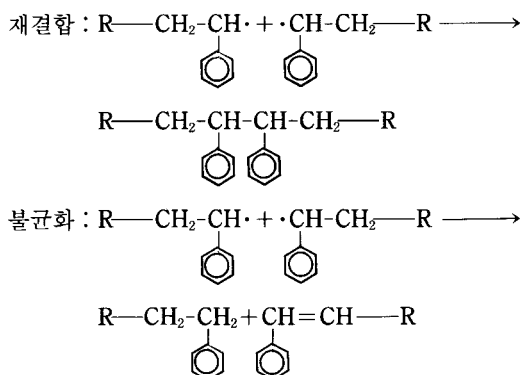
- $R_p$  : Propagation rate
- $k_p$  : Rate constant of propagation
- $kd$  : Rate constant of free radical formation
- $ktc$  : Rate constant of radical recombination (Termination)
- $ktd$  : Rate constant of radical disproportionation (Termination)
- $[M]$  : Monomer mole concentration

단량체가 소비되면 반응은 점차 완결에 가까워진다.

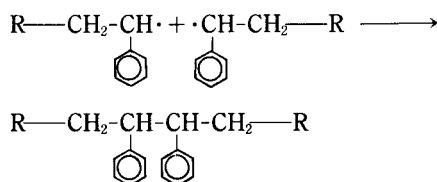
즉 라디칼 중합을 계속한 중합체가 나중에는 서로 안정한 탄소-탄소 결합을 행하여 반응이 끝나는데 이를 정지반응이라고 한다. 정지반응은 이와같이 단량체가 완전히 폴리머 라디칼의 활성을 정지시키는 중합금지제 등을 사용하여 중합을 정지시키는 경우도 있다.

이와같이 정지반응은 성장하고 있는 고분자(활성화 성장연쇄)는 중합체 라디칼 사이의 반응으로 활

성을 상실하여 그 성장이 정지되는데 재결합(Recombination), 불균화(Disproportionation)의 두가지로 분류된다. 재결합은 free radical 사이의 결합이며 불균화는 다른 분자에 수소원자가 이동하여 성장이 정지되거나 혹은 각각의 새로운 성장연쇄를 만드는 것을 말한다.



폴리스티렌의 경우 주로 재결합에 의한 중합정지가 일어난다.



이렇게 하여 분자량이 104,14인 스티렌은 거대분자로 성장하지만 그 크기는 중합 조건에 지배된다.

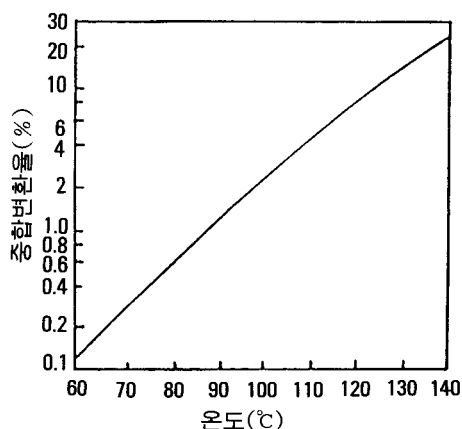


Fig. 2. Styrene의 중합율-온도관계.

실용적인 중합물을 얻기 위해서 보통 중량 평균 분자량이 150,000~300,000 정도로 조절하는데 폴리머의 중합도는 반응 온도가 낮을수록 큰것이 얻어지고 높을수록 저분자량의 것이 얻어지며, 또한 개시제를 사용하였을 경우 개시제의 양에 따라 중합도가 달라진다. 즉 개시제의 양을 적게 사용하면 중합도는 크고, 개시제의 양을 많이 사용하면 중합도는 작아진다.

이때 반응 속도는 물론 중합온도가 높은 편이 빨라지나 그 중합율과 온도와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다.

또 순도 99.9%의 스티렌에 촉매를 가하지않고 질소의 존재하에서 광범위한 온도에 걸치는 중합 변화율과 시간의 관계를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

### 폴리스티렌의 중합방법

PS를 중합하는 방법에는 다음과 같은 방법들이

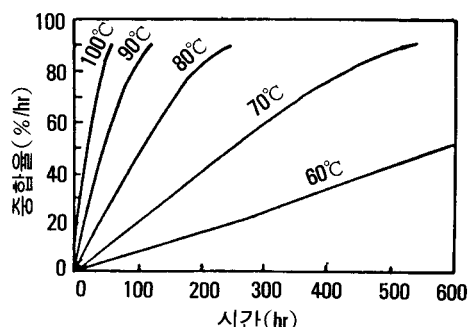


Fig. 3. 중합변환율-시간의 관계(1).

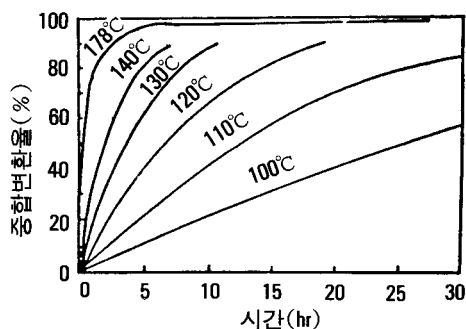


Fig. 4. 중합변환율-시간의 관계(2).

있다.

- 1) 과상중합(Bulk polymerization)
- 2) 용액중합(Solution polymerization)
- 3) 현탁중합(Suspension polymerization)
- 4) 유화중합(Emulsion polymerization)
- 5) 이온중합(Ionic polymerization)

일반적으로 상업화된 방법은 과상중합과 현탁중합 그리고 이것을 개량한 과상-현탁중합법이다.

근래에는 PS 제조업체는 제조가격을 낮추기 위하여 과상중합으로 대체하는 경향이 있다.

### 과상중합(Bulk Polymerization)

과상중합법은 스티렌 단량체만을 가열하거나 개시제의 존재하에서 중합시키는 방법으로 중합중에 발생하는 많은 중합열을 제거하는 것이 어려우며 발열이 심할 경우는 온도조절이 곤란하다는 점도 있으나, 공학적으로 반응열 제거와 공정중의 고점도의 PS 이송 등의 많은 발전이 있어 제품을 생산하는데는 별 문제가 없다. 과상중합으로 생산한 PS제품은 투명성이 뛰어난 양질의 것이 얻어진다.

연속식 과상중합에 의한 개략적 PS중합 공정은 Fig. 5와 같다. 스티렌 단량체는 반응기 A의 상부에서 연속적으로 공급되어 단량체속에 중합율이 20~50%로 된 중합체가 하부로 나간다.

그리고 냉각된 교반장치를 천천히 회전시키게 되는데 이때 온도는 균일한 범위로 유지해 놓는다. 중합율이 20~50% 중합한 중합체는 스크류 컨베이어 B에 들어가게 된다. 중합체가 이속을 통과하는 동안에 중합이 완전하게 행하여지도록 충분히 고온

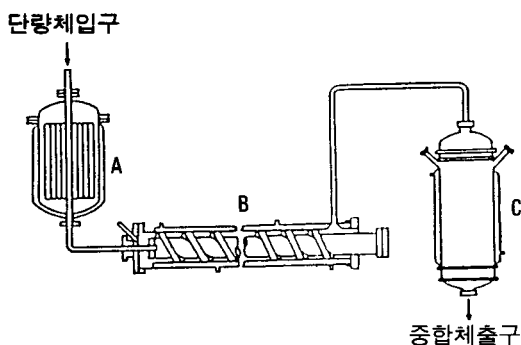


Fig. 5. 연속식 과상중합공정의 일례.

으로 한다. 중합체는 B의 말단에서 증발로 C에 들어간다. 이속에서 용융중합체의 미세한 Strand로 하여 감압실을 통과시켜 잔류단량체, 에틸벤젠, 이랑체, 삼랑체 등을 제거한 뒤 압출 절단하여 Pellet화하여 포장한다. 오늘날 상업적인 연속공정으로서 가장 많이 사용되고, 경제성이 좋은 과상중합법은 2차대전 전에 독일의 Walff & Dorrer에 의해 고안된 것에 그 기초를 두고 있다. 초창기에는 반응기 내부 상·하에 단량체를 넣은 후 95°C에서 5~6시간 중합을 시킨 다음 Fresh styrene을 반응기 상부에서 지속적으로 넣어 주는 방법으로 PS를 제조하는데 이때 하부의 온도는 180~220°C를 유지해 주었으며 압력은 대기압으로 조절한다.

그후 Table 2에서 보는 바와 같이 반응기 형태와

Table 2. 과상중합 반응기 변천사

| 년대    | 형 태 | 내 용                                  |
|-------|-----|--------------------------------------|
| 초기    |     | 2개의 reflux condenser가 상부에 부착.        |
| 1939년 |     | 강한 교반기 도입.                           |
| 1960년 |     | 예비중합 시킨 후 많은 iron bowl을 가진 반응기에서 반응. |
| 1970년 |     | 강력한 helical 교반기 사용.                  |
| 1972년 |     | 현재의 system과 비슷하나 하부에 교반기가 없었음.       |

현재 1972년형을 개선하여 교반기를 상부 교반기와 하부 교반기로 분리시킴.

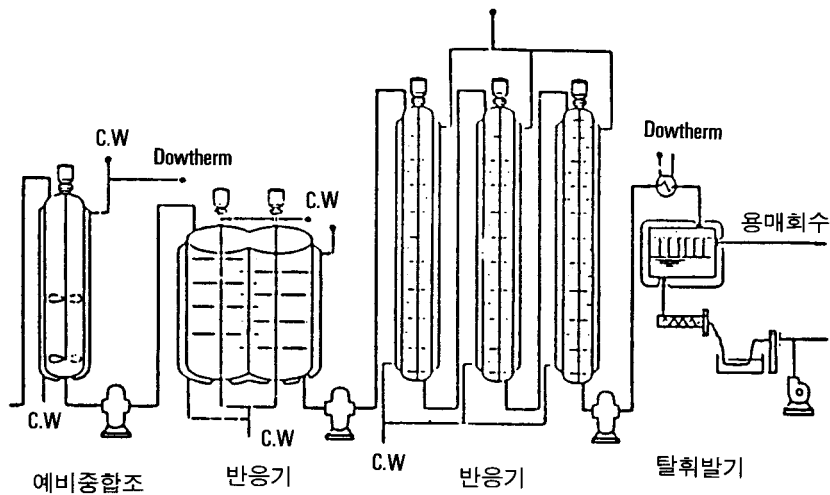


Fig. 6. Diagram of the continuous bulk polymerization for polystyrene.

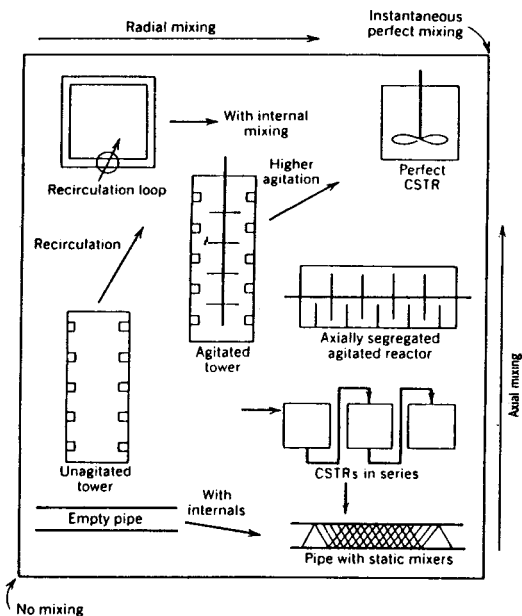


Fig. 7. Solution process polystyrene reactors as a function of axial and radial mixing.

교반방법에 대한 많은 변천이 있었다. 괴상중합 방법에 의해 현재 제조되는 PS중합의 전체 공정도는 Fig. 6에 나타난 바와 같다. 그 흐름도는 간단하게 보이지만 실제 설계나 공정운전은 한층 복잡하고

가다롭다. Fig. 6에 나타난 괴상중합은 스티렌의 Free Radical 반응을 이용한 연속공정으로서 가장 경제성이 좋은 중합방법이다. 먼저 에틸벤젠을 스티렌 단량체와 섞은 용액을 Feeding한다. 반응기에는 반응열을 제거하기 위한 Jacket cooling coil과 단량체 및 중합체를 균일하게 교반하기 위한 특수한 교반기가 있다.

괴상중합시 온도 조절을 용이하게 하고 균일한 물성을 위하여 단량체 속의 고점도의 중합체가 잘 혼합되어야 하는데 이는 반응기내의 교반기 및 반응기의 형태(Radial and Axial Type)에 영향을 받는다.

Fig. 7은 Radial 및 Axial 혼합을 나타낸 것이다.

### 용액중합(Solution Polymerization)

용액중합은 용매의 존재하에 중합을 행하는 것이며 용매로서는 스티렌 단량체 및 폴리스티렌 양자에 대하여 용해성이 있는 용매를 사용하는 경우와(균일계 중합) 폴리스티렌에는 용해성이 없는 용매를 사용하는 경우(불균일계중합)가 있다. 용액중합은 반응온도의 조절이 용이하다는 장점이 있으나 반응 종료후 용매를 회수하여야 한다. 이것을 완전하게 하기 위해서는 진공증류가 필요하며 소요경비가 높아진다는 단점이 있다. 또한 용매가 성장반응의 정지작용이나, 연쇄이동의 작용을 하여 고분자량의

PS를 얻기 어려울때가 있다. 이 방법으로는 저중합도의 PS 제조에 유리하다.

### 현탁중합(Suspension Polymerization)

현탁중합은 스티렌을 물속에서 격렬히 교반하여 분산시키고 과산화 벤조일과 같이 물에는 녹지 않으나 스티렌에는 용해하는 개시제를 가하여 가열하면서 중합하는 방법이다. 보통 분산된 스티렌 입자(0.1~0.5mm)를 안정시키기 위하여 입상안정제를 첨가하여 입상안정제로는 탄산칼슘과 같은 무기질 분말이나, 제라틴, 녹말, 폴리비닐알콜 같은 수용성 고분자가 사용된다. 이밖에 입자가 부착하지 않게 하기 위해 스티렌과 물과의 비중을 근접시키기 위한 첨가물, 유적의 표면장력 등을 증대하는 물질 등이 첨가된다. 현탁중합은 괴상중합과 마찬가지로 중합속도가 빠르고 또 입상(유적상) 단량체 속에서 진행되지만 일부는 수용액 부분에서도 일어난다. 이 중합반응은 보통 발열반응이지만 분산매가 존재하기 때문에 반응온도 조절이 비교적 용이하다. 현탁중합은 고중합도의 PS를 용이하게 얻을 수 있으며 또 유화중합에서와 같이 분산제나 응고제 등을 사용하지 않기 때문에 비교적 순도가 높은 것을 얻을 수 있다. 물론 이때는 안정제로서 불용성 무기물을 사용하여야 한다. 또 중합반응 종료후는 폴리머와 반응용기 또는 분산매와의 분리가 용이하다. 이 폴리머는 입상이기 때문에 취급이 용이하므로 공업적으로도 많이 쓰이고 있다.

### 유화중합(Emulsion Polymerization)

유화중합은 비누와 같은 유화제를 물에 녹여 이것에 물에 불용 또는 난용성인 단량체를 가하여 교반하면서 수용성인 개시제를 사용하여 중합시키는 방법이다.

유화중합으로 생성된 고분자 물질은 에멀전 상태이며 이때의 폴리머를 에멀전 수지 또는 "LATEX"라고 하며 이는 천연고무 라텍스와 유사하다. 유화중합은 반응열의 조절이 용이하고 작업을 연속화하기 쉽다. 중합반응도 빠르고 중합도가 큰 것이 얻어지며 다른 방법으로는 어려운 공중합체도 만들 수 있다. 물을 분산매로 하고 있기 때문에 용매의

회수나 화재의 염려가 없다.

유화제 기타 첨가물을 포함하는 폴리머가 얻어지며 전기적 성질 등이 떨어질 우려가 있다. 용도에 따라 응고제를 가하거나 또는 건조하여 미분말 폴리머로 할 수 있으나 직접 에멀전 상태로 사용하는 경우가 많다. 공업적으로 비닐 단량체의 중합이나 합성고무 제조 등에 많이 이용되고 있으며 에멀전 상태의 폴리머는 취급이 용이하므로 그 제품은 직물, 종이, 피혁용의 수지가공제, 콘크리트나 모르타르에의 첨가제 각종 접착제, 도료 등 다양한 용도에 이용되고 있다.

스티렌계 중합에는 공업적으로 SBR이나 ABS제조 등에 이용되고 있으며 그 제조 공정은 현탁중합과 유사하다.

### 이온중합(Ionic Polymerization)

이온중합은 촉매로써  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  등을 사용하는데 일단 스티렌 분자와 복염을 만들고 다음에 이것이 떨어질 때 다른 스티렌 분자와 중합해서 고분자 물질을 생성한다. 용매가 용존하므로 반응온도의 조절은 용이하며 반응속도는 빠르지만 용매와 촉매의 회수 제거는 문제가 된다. 스티렌의 이온중합 반응기구는 다음과 같다.

Table 3. 반응온도와 중합율, 분자량

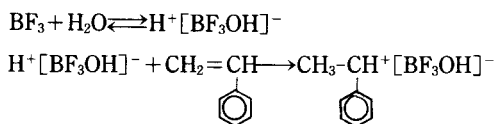
| 중합온도<br>(°C) | 초기중합율<br>(%/Hr) | 용액점도<br>(cps) | 평균분자량<br>$\times 10^4$ |
|--------------|-----------------|---------------|------------------------|
| 60           | 0.089           | 3000          | 225                    |
| 70           | 0.205           | 1400          | 140                    |
| 80           | 0.462           | 650           | 88                     |
| 90           | 1.02            | 360           | 61                     |
| 100          | 2.15            | 200           | 42                     |
| 110          | 4.25            | 120           | 31                     |
| 120          | 8.5             | 75            | 23                     |
| 130          | 16.2            | 48            | 17.5                   |
| 140          | 28.4            | 30            | 13                     |
| 160          | —               | 14            | 8.3                    |

\*촉매를 사용하지 않았을 경우임.

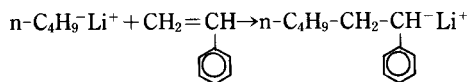
Table 4. Polymerization Techniques for Producing Polystyrene

| Method                         | Polymerizing system                                                                                                               | Advantages                                                                                                                                                         | Disadvantages                                                                                                                                                         | Cost factors                                                                                                                            |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bulk(batch)<br>Solution(batch) | Pure styrene monomer                                                                                                              | Simplicity, high clarity                                                                                                                                           | Poor heat control                                                                                                                                                     | Noncommercial                                                                                                                           |
| Solution(batch)                | Styrene diluted with solvent                                                                                                      | Much better temperature control                                                                                                                                    | Solvent reduces molecular weight and rate                                                                                                                             | Noncommercial                                                                                                                           |
| Continuous bulk-solution       | Styrene monomer with or without solvent fed continuously to reactor                                                               | More uniform product high clarity, excellent color, low volatile levels                                                                                            | Mechanical problem in moving highly viscous finished polymer                                                                                                          | Expensive equipment                                                                                                                     |
| Suspension                     | Water used as a carrier with stabilizing agents to keep material in suspension, and one or more catalysts to speed polymerization | Excellent heat of polymerization removal ; simple kettles ; very high conversions to polymer                                                                       | Possible contamination from water and stabilizing agent ; batch operation                                                                                             | Catalysis ; stabilizers ; washing of polymer ; may require further devolatilization or reextrusion ; waste-water treatment              |
| Emulsion                       | Water used as carrier with emulsifying agent to give extremely small particles                                                    | Rapid reaction and excellent heat of polymerization removal ; some copolymerizations not possible by other techniques proceed readily in emulsion ; simple kettles | Contamination of polymer with water and emulsifying agents ; color and clarity of polymer deficient ; broad molecular weight distribution ; usually a batch operation | Catalysis ; emulsifiers and stabilizers ; coagulants ; washing and drying of polymer pelleting of dried polymer ; waste-water treatment |
| Solution, ionic                | Styrene and other monomers diluted with solvent                                                                                   | Can produce copolymers that cannot be produced readily by other polymerization method, EG, styrene-butadiene block copolymer ; rapid polymerization rate           | Difficulty in maintaining good color ; solvent and catalyst residue removal ; high sensitivity to impurities                                                          | Expensive equipment ; recovery of solvent and recycle ; catalyst ; purification                                                         |

· 양이온 중합(Cationic polymerization)



· 음이온 중합(Anionic polymerization)



이상에서 살펴본 바와 같이 PS 중합 방법에는 여러가지가 있다. 현재 공업적으로 사용되는 것은 괴상 중합방법과 현탁 중합이며 특히 현탁 중합방법으로는 물성이 우수한 고분자량의 PS를 얻을 수 있다. 각 중합방법의 장·단점은 Table 4와 같다.

## 수요동향 및 전망

현재 세계 석유 화학 제품의 공급과잉이 심화되고 있는 가운데 범용수지인 PS도 예외일 수는 없다.

Table 5에서와 같이 1990년도 PS의 생산능력은 894만톤으로 1987년에 비하여 년평균 7.3% 성장하였으며 1993년에는 년평균 5.1% 증가한 1,039만톤이 될 것이다.

Table 6에서 PS의 수요 추이를 보면 1990년

Table 5. PS 設備能力의 推移와 豫測

(單位: 1,000톤)

|       | '87年  | '90年  | '93年   |
|-------|-------|-------|--------|
| 北 米   | 2,250 | 2,160 | 2,780  |
| 아메리카  | 2,100 | 2,410 | 2,580  |
| 카나다   | 150   | 200   | 200    |
| 中 南 米 | 430   | 510   | 600    |
| 西 歐   | 1,970 | 2,260 | 2,550  |
| 東 歐   | 760   | 770   | 780    |
| 아시아   | 1,770 | 2,660 | 3,480  |
| 日 本   | 970   | 1,190 | 1,490  |
| 韓 國   | 260   | 520   | 570    |
| 台 灣   | 230   | 400   | 500    |
| 其 他   | 310   | 550   | 920    |
| 其 他   | 50    | 130   | 200    |
| 世 界 計 | 7,230 | 8,940 | 10,390 |

Table 6. PS 需要(內需) 推移

(單位: 1,000톤)

|       | '88年  | '89年  | '90年  |
|-------|-------|-------|-------|
| 北 米   | 2,400 | 2,445 | 2,490 |
| 아메리카  | 2,240 | 2,280 | 2,320 |
| 카나다   | 160   | 165   | 170   |
| 中 南 米 | 320   | 340   | 360   |
| 西 歐   | 2,130 | 2,200 | 2,320 |
| 東 歐   | 730   | 650   | 710   |
| 아시아   | 2,380 | 2,575 | 2,750 |
| 日 本   | 1,120 | 1,230 | 1,300 |
| 韓 國   | 300   | 325   | 400   |
| 台 灣   | 190   | 220   | 220   |
| 其 他   | 770   | 800   | 830   |
| 其 他   | 210   | 220   | 240   |
| 世 界 計 | 8,170 | 8,430 | 8,870 |

EPS를 포함하여 887만톤이며, EPS를 제외한 PS 수요는 750만톤이다.

이상에서와 같이 현재 PS 생산 능력은 수요를 앞지르고 있으며, 특히 아시아권의 생산능력은 1987년에 비하여 1990년에는 북미를 앞지르고 있다. 아시아권의 이러한 생산능력 신장은 북미의 PS 수요 년평균 2% 신장에 비하여 년평균 5~6%의 높은 수요신장에 기인하는 것으로 향후에도 이러한 추세는 계속될 전망이다. 세계의 PS 생산능력이 수요를 앞지르는 추세는 향후에도 계속될 것이나, 지속적인 수요 창출을 위한 용도개발, 관련산업인 전기, 전자, 자동차 산업 등의 신장, 국민생활 수준 향상에 따른 일회용 용기 확대 등으로, 향후 신·증설이 없는 한 1995년 이후에는 공급과잉이 해소될 전망이다.

현재 국내 PS 제품도 다른 범용수지와 마찬가지로 공급과잉 현상이 심화되고 있다. Table 8에 나타난 바와 같이 1991년 PS 생산량은 64만톤으로 1981년에 비하여 무려 10배나 되는 높은 성장을 하였다.

이와같은 현상은 관련산업인 전기, 전자, 자동차, 건설 산업 등의 급속한 성장과 국민의 생활수준 향상에 따른 PS의 수요 신장에 의한 것이다.

또한, Table 9에서 보듯이 국민 1인당 플라스틱 소비량은 1980년은 15.5kg이나, 1990년에는 58.7kg으로 3.8배의 높은 신장에 기인하는 것이며, 이는

Table 7. PS의 用途別 需要 構成 比較

(單位: 1,000톤)

|             | '89年 | '90年  | 伸率    | '90年<br>構成比 |     |
|-------------|------|-------|-------|-------------|-----|
| 電氣・<br>電子機器 | 아메리카 | 293   | 311   | 6.1         | 15  |
|             | 西 歐  | 327   | 353   | 8.0         | 20  |
|             | 日 本  | 381   | 407   | 6.8         | 38  |
| 包裝容器        | 아메리카 | 892   | 919   | 3.0         | 46  |
|             | 西 歐  | 830   | 900   | 8.4         | 50  |
|             | 日 本  | 361   | 385   | 6.6         | 36  |
| 日用品,        | 아메리카 | 783   | 789   | 0.8         | 39  |
| 玩具家具,       | 西 歐  | 527   | 538   | 2.1         | 30  |
| 建材 等        | 日 本  | 278   | 278   | —           | 26  |
| 合 計         | 아메리카 | 1,969 | 2,019 | 2.6         | 100 |
|             | 西 歐  | 1,684 | 1,791 | 6.4         | 100 |
|             | 日 本  | 1,020 | 1,070 | 4.9         | 100 |

미국의 70.6kg, 일본의 66.1kg에 비해서 작은 수준이지만 관련산업의 발달과 국민 생활 수준 향상으로 그 격차는 매년 축소되고 있으므로, 향후 PS 수요는

Table 8. 한국 PS 생산 및 수요 추이

| 구분<br>년도 | 생 산     |      | 수 요     |      |
|----------|---------|------|---------|------|
|          | 수 량     | 전년대비 | 수 량     | 전년대비 |
| 1981     | 64,980  | —    | 51,710  | —    |
| 1982     | 72,034  | 119  | 58,008  | 112  |
| 1983     | 115,233 | 160  | 93,510  | 161  |
| 1984     | 144,308 | 125  | 123,123 | 132  |
| 1985     | 187,732 | 130  | 134,943 | 110  |
| 1986     | 259,555 | 138  | 192,918 | 143  |
| 1987     | 306,734 | 118  | 265,236 | 137  |
| 1988     | 332,877 | 109  | 297,207 | 112  |
| 1989     | 445,976 | 134  | 322,875 | 109  |
| 1990     | 508,516 | 114  | 403,725 | 125  |
| 1991     | 643,587 | 127  | 411,261 | 102  |

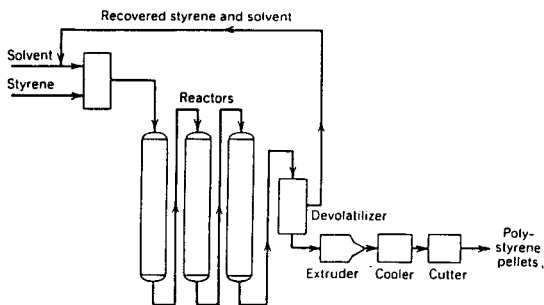


Fig. 8. Diagram of the continuous solution process for styrene polymerization.

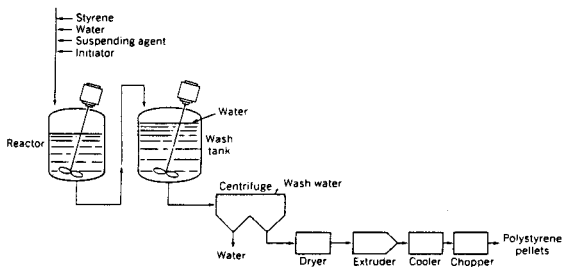


Fig. 9. Schematic diagram of the process for polystyrene manufacture by suspension polymerization.

계속 증가할 것이다. 그러나 현 생산 능력이 77만톤(신·증설 미포함)이므로 1995년까지도 공급과잉 현상은 계속될 전망이다.

용도별 국내의 PS 수요현황을 보면 Fig. 10~13과 같다. 국내의 경우 전기, 전자부품 등의 공업용 분야가 40.2%로 가장 많은 수요를 나타내었다.

일본의 경우 국내와 마찬가지로 전기, 공업용 분야 39.9%로 가장 많은 수요를 차지하나, 특히 미국, 서유럽의 경우는 포장재 분야가 각각 32.6%, 50%로 가장 많은 수요를 차지하는데 주목해야 할 것이다.

Table 9. 플라스틱의 1인당 소비량 비교

| 국가 | 1980 | 1985  | 1990  | 년평균 증가율(%) |         |
|----|------|-------|-------|------------|---------|
|    |      |       |       | 1980~19    | 1985~19 |
|    |      |       |       | 85         | 90      |
| 한국 | 15.5 | 27.95 | 58.87 | 12.5       | 16.0    |
| 일본 | 41.2 | 50.3  | 66.1  | 4.1        | 5.6     |
| 미국 | 43.4 | 56.5  | 70.6  | 5.4        | 4.6     |

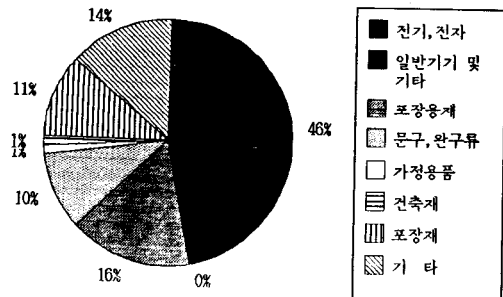


Fig. 10. 한국의 용도별 수요 추이(1990년).

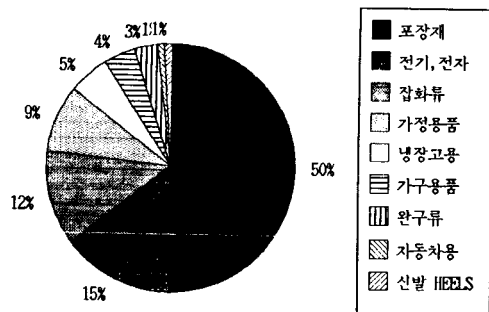


Fig. 11. 서유럽의 용도별 수요 추이(1991년).

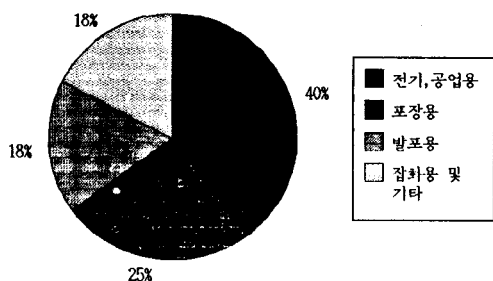


Fig. 12. 일본의 용도별 수요 추이(1991년).

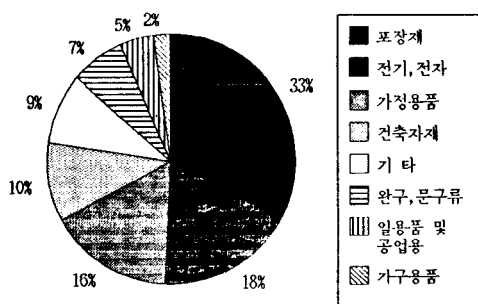


Fig. 13. 미국의 용도별 수요 추이(1991년).

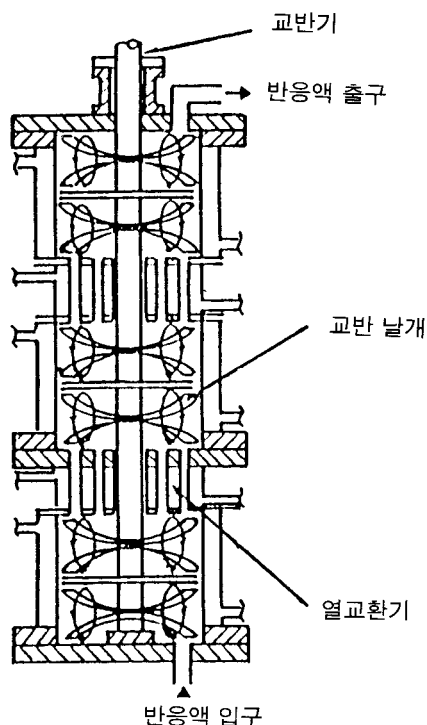


Fig. 14. 탑식 반응기.

## GPPS의 주요기술 개발 동향

1970년대 이후 PS 수요가 신장되면서 PS 생산업체들은 생산성 향상에 노력을 경주하기 시작하였다.

그 당시 이후의 경향으로서는 (1) Plant 규모의 증대로 60년대에는 1개열당 연평균 능력이 1만톤 전후였던 것에 비해 2~4만톤으로 증대되었고 (2) 에너지 비용절감을 위한 Process의 Slim화가 추진되어 Computer System이 도입되었다. 또한 (3) 고성능화된 PS의 제품화와 Process 개량이 추진되었던 것을 특징으로 들 수 있다.

### 설비의 대형화, 자원, 에너지 절약 Process개발

Plant의 대형화에 대응하기 위한 기술로서 연속 피상중합법에서 Monomer의 증발잠열을 이용하여 중합열을 제거하는 방법이 제안되어 일부에서 공업화되었다. 이 방법은 종래 교반조형 반응기에서 이

용되어 왔던 것으로 조형의 Piston flow type의 반응기에 적용되고 있는 점에 특징이 있다.

한편 탑식 반응기에서도 대형화를 위한 제의가 이루어 졌다. Fig. 14는 이러한 탑식반응기를 나타낸다. 단순한 구조로 Scale Up이 용이하다. 자원, 에너지절약 분야에서는 반응기와 압출공정에 Static mixer를 이용하는 방법이 제안되었다. 모두 종래의 교반기와 압출기를 필요했던 Motor 중력을 대폭 삭감하는 것이다. 자원, 에너지 절약에 대해서는 각사가 Plant 상황에 따라 검토하거나 실행하고 있으며 이것은 중요한 Know-how로서 축적되고 있다. 또한 설비의 Computer에 의한 제어도 검토하거나 진행 중이다.

### GPPS의 고성능화 Process

최근 PS의 수요가 확대되고 있는 것은 전기산업, 식품포장, 완구, 문구 등의 분야에서 고급수지에서 PS로의 전환을 위한 PS의 고성능화, 그리고 PS 성형 가공시의 Total Cost를 절감하기 위한, 예를들면

가공성을 향상시키고 부피를 얇게 하기 위해 강도가 향상된 고성능화 재료 등이 요구되어지고 있다. GPPS에 있어서는 PMMA와 SAN 수지의 대체제품, 예를들면 냉장고의 대형화에 따른 내장용 GPPS의 고강도 제품, 성형물의 경향화를 위한 고강도화 제품, 사출성형 가공의 Cycle 향상에 기여하는 High flow 제품, 또한 성형가공시에 금형에 부착, 축적하는 휘발성 성분(저분자량 Oligomer등)을 억제한 제품 등이 제조되게 되었다.

그중에서도 GPPS의 고강도화가 고성능화의 기본 기술로 되어 있다. 이 고강도화는 GPPS의 평균 분자량을 증대시키면 달성된다. Fig. 15에 GPPS의 인장강도와 평균 분자량의 관계가 잘 나타나 있다. 그런데 GPPS의 평균분자량을 증대시키기 위해서는

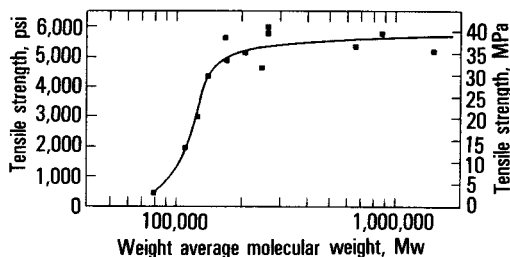


Fig. 15. Tensile strength of monodisperse ( $M_w/M_n=1$ ) polystyrene as a function of molecular weight.

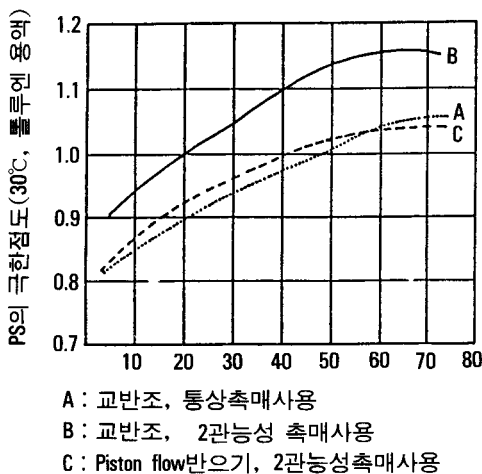


Fig. 16. PS의 극한점도(분자량)와 중합조건.

제조 설비상 커다란 문제가 있었다. 즉 고분자량을 위해서는 중합반응속도를 현저하게 저하시킬 필요가 있는데 그렇게 하면 플랜트의 생산능력이 대폭 저하되어 현저한 Cost Up을 초래한다. 그러나 현탁중합에서는 어느정도 처방으로 cover할 수 있기 때문에 이 분야는 오랫동안 현탁중합법의 특기분야였다. 이 문제에 대해서 연속괴상중합법에 대한 검토가 계속되어 개량이 실시되었다. 이 방법의 한 예는 연속괴상중합법에서 교반식의 반응기를 이용해 “Gel 효과”가 발현하는 영역에서 중합하고 고분자량화의 효과가 높은 2관능성의 중합촉매를 이용하는 방법이다.

특히 2관능 촉매의 이용은 종래의 정설(고분자량화 하지 않는다)을 뒤집는 것으로 주목할만하다 할 수 있으며 또한 Gel효과가 발현하는 영역을 고점도 영역으로 반응기의 동력, 혼합에 대해 특별히 고안이 필요하다. Fig. 16에 이 예의 효과가 나타나 있다.

## 금후의 과제

PS의 제조 기술은 양산 Process로 이행한 후에도 기술개발이 계속되어 자원 에너지 절약 process의 개발과 고성능제품 대응 Process개발의 양면에서 성과를 올려왔다.

금후의 과제로서는 지금까지 기술개발의 연장선 상에 있는 자원, 에너지 절약 Process의 추구, 고 급수지의 대체를 중심으로 하는 고성능화가 계속되어야 할 것이다. 한편 종래의 틀에서 더 나아가 연구해야 할 과제로서는

(1) 환경보전에 대한 연구

(2) 장래 무인화 공장을 향한 철저한 인력 절감 방법 연구

(3) 고성능화 및 대폭적인 품질개량 연구

(4) 가공공장 무인화를 위한 가공성이 우수한 수지 및 가공기술 개발

(5) 타 수지의 용도개발 및 수요창출 등이며

환경보전 대책으로서는 (1) 재료 사용량을 절감하기 위한 PS강도의 향상, 충격과 강성의 Balance

개선 (2) Recycle을 염두에 둔 제품 구성과 개발 (3) 제조 Process 자체의 보다 높은 Closed화를 들 수 있는데, 이면에서는 연속적인 피상중합 Process가 더욱 활용될 것으로 판단된다.

인력절감을 위해서는 Computer 제어 Process system에 의한 자동화 공장화의 움직임이 진행되고 있다. 또한 공정관리와 품질관리를 포함한 전공장 System의 자동화가 가능하도록 Process 자체의 간소화도 중요하다.

대폭적인 품질개량에 대해서는 특히 PS가 Polymer Alloy와 복합재료의 중요한 구성요소인 것에 주의해야 한다.

Polymer Alloy 복합화에 의해 신수요 분야로 진출하는 것은 기능창출로서의 효과면에서도 중요하다. 이들의 재료개발 위에서 PS의 구조설계가 중요하고 그를 위해서 공중합, Graft 반응을 이용한 PS 개질이 기대된다.

## 참 고 문 헌

1. R. H. Boundy, R. F. Boyer, and S. Stoesser, *Styrene : It's Polymers, and Derivatives*, American Chemical Society, Monography No. 115, Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.
2. M. Bonastre, *J. Pharm Chim.*, **17**, 338 (1831).
3. E. Simon, *Annalen*, **31**, 265 (1939).
4. J. Blyth and A. W. Hoffman, *Annalen*, **53**, 292 (1845).
5. D. Whitehead, *The Dow Story* McGraw-Hill Book Co., New York, 145, (1968).
6. J. L. Amos, *Polymer Eng. Sci.*, **14**, 1 (1974).
7. G. Odian, *Principles of Polymerization* 2nd ed, John Willy & Sons, New York, 1981.
8. C. G. Overberger, F. Ang., and H. Mark, *J. Polym. Sci.*, **35**, 381 (1959).
9. O. F. Olaj, H. F. Kauffmann, and J. W. Reitenbark, *Makromol. Chem.*, **178**, 2707 (1977).
10. W. A. Pryor and L. D. Lasswell in G. M. Williams ed. *Advances in Free-Radical Chemistry* vol. 5, Elek Science, London 1975.
11. W. A. Pryor and J. H. Coco, *Macromolecules*, **3**, 500, 501 (1970).
12. F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6133 (1953).
13. V. R. Kamath, *Mod. Plast.*, **58**, 106 (1981).
14. L. F. Albright, "Process for Major Addition-type plastics and Their Monomer", Mc-Graw Hill, New York, 1974.
15. R. H. M. Simon and D. C. Chappellear in "Polymerization Reactors and Processes", J. N. Henderson and T. C. Bouton, eds., ACS Symposium Series, Vol. 104, American Chemical Society, Washington, D. C., 1979.
16. J. L. Amos, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 1 (1974).
17. R. F. Boyer, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **15**, 1411 (1981).
18. R. B. Bishop, "Practical Polymerization for Polystyrene", Cahners Books, Boston, 1971.
19. M. Munzer and E. Trommsdorff in "Polymerization Processes", C. E. Schildknecht and I. Skeist, eds., John Wiley & Sons, New York, 1977, pp. 106 - 142.
20. O. Levenspiel and K. B. Bischoff, *Adv. Chem. Eng.*, **4**, 95 (1963).
21. W. C. Brasie, *Adv. Chem. Ser.*, **109**, 101 (1972).
22. B. J. Meister, The Dow Chemical Company, Oct. 18, 1974, unpublished data.
23. Wulff and co-workers(to I. G. Farben Industry), U. S. Pat. 2,122,805 (1983).
24. M. Mutsakis, F. A. Strieff, and G. Schneider, *CEP* **82**, 42 (1986).
25. S. Lynn, *AIChE J.* **23**, 387 (1977).
26. I. Allen and co-workers(to Union Carbide Corp.), U. S. Pat. 2,496,653(Feb. 7, 1950).
27. H. J. Karam(to The Dow Chemical Company), U. S. Pat. 4,328,186(May 4, 1982).
28. D. L. McDonald and co-workers(to The Dow

- Chemical Company), U. S. Pat. 2,727,884(Dec. 20, 1955).
29. C. R. Finch and co-workers(to The Dow Chemical Company), U. S. Pat. 3,660,335(May 2, 1972).
30. G. A. Latinen(to Monsanto Co.), U. S. Pat. 3,794, 471(Aug. 16, 1971).
31. Hitachi Ltd., Jpn. Pat. 59,161,404(Sept. 12, 1984).
32. M. Tirrell and M. Gromley, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 367 (1981).
33. A. W. Hanson, U. S. Pat. 2,769,804(Nov. 6, 1956).
34. R. W. Ruffert, W. Guenther, H. Wild, J. Izlsperger, and A. Echte, Ger. Pat. 2,743,348(Apr. 4, 1979).
35. J. D. Morris and R. A. Fuller, U. S. Pat. 4,542,196 (Sept. 17, 1985).
36. S. Ellis E. Gibsan, Proceedings of the Fall 1986 Meeting of RND A Vol. 39, No. 1, 1987.
37. A. Rudin and K. K. Chee, *Macromolecules*, **6**, 613, 622 (1973).
38. A. Hauss, *Angew Makromol. Chem.*, **8**,73,79 (19 69).
39. H. W. McCormick, F. M. Browner, and L. Kin, *J. Polym. Sci.*, **39**, 87,90,93,97 (1959).
40. D. P. Thomas and R. S. Hagan, *Polym. Eng. Sci.*, **9**(3), 164,169 (1969).
41. E. H. Merz, L. E. Nielsen, and R. Buchdahl, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1396,1397,1400 (1951).
42. R. E. Robertson, *Adv. Chem. Ser.*, **154**,89,93 (19 76).
43. 化學經濟 **38**,4 (1991).
44. Modern Plastics International A McGraw-Hill **22**,1 (1992).
45. 特公昭 62-42834.
46. 石油化學工業統計, 石油化學協會 (1991).
47. 特公昭 58-18362.
48. 特公昭 63-30948.